

나노 구조를 갖는 다공성 실리콘의 광 발광성을 이용한 광학이미지 칩의 제작

정대혁[†]

Fabrication of Optically Images Using Nanostructured Photoluminescent Porous Silicon

Daehyuk Jung[†]

Abstract

Optical images based on the porous silicon exhibiting photoluminescence have been prepared from an electrochemical etching of n-type silicon wafer (boron-doped, <100> orientation, resistivity 1~10 Ω-cm) by using a beam projector. The images remained in the substrate displayed an optical images correlating to the optical pattern and could be useful for optical data storage. This provides the ability to fabricate complex optical encoding in the surface of silicon.

Key words : Porous Silicon, Photonic Crystals, Nanostructure, Photoluminescence.

1. 서 론

반도체 실리콘 웨이퍼에 HF (hydrofluoric acid) 용액을 이용하여 전기화학적 식각을 하면 일정한 나노 크기의 기공과 마이크론 크기의 깊이를 갖는 다공성 실리콘 (porous silicon)이 형성된다. 이렇게 식각된 다공성 실리콘은 독특한 광학적 성질이 나타나며^[1], 1990년대 다공성 실리콘의 효율적인 발광성 (photoluminescence)을 발견한 이래로, 이 분야는 화학, 물리학적으 로 매우 광범위하게 응용되고 있다.^[2] 다공성 실리콘은 나노구조로 이루어진 높은 표면적을 가지고 있으며, 나노 크기의 기공과 나노미터 스케일의 광 발광성 (photoluminescence)과 광 반사성 (reflectivity)이라는 독특한 광학적 특성을 갖는 재료이다.^[3] 이러한 다공성 실리콘은 광 결정 (photonic crystal) 소재 중의 하나로써, 광학 센서로서의 가능성과 광학 신호적 변환의 우수한 성능을 이용한 광학 필터로서의 응용, 특히 실리콘 소재이기 때문에 생체 친화적이고 생체적합성이 우수하다는

장점을 가지고 있다.^[4-6] 또한 제작 과정에 있어 재현성이 뛰어나고, 신속하게 제작이 가능하며 다른 광학 센서에 비해 제작하는데 비용이 적게 든다는 장점을 갖는다. 다공성 실리콘 칩 표면에 다양한 표면유도체화를 하여 표면을 안정화 및 여러 가지 다른 표면성질을 갖는 다공성 실리콘을 제작할 수 있다.^[7-12]

다공성 실리콘 기공의 크기는 수 나노미터에서 수 마이크론 까지 조절이 가능하며, 이는 전기화학적 부식 중에 흘려준 전류의 양과, 실리콘에 불순물로 첨가한 첨가제의 양, HF의 양에 비례하고 케리어의 형태 (n, p)에 따라 달라진다.^[13,14]

광 발광성의 광학적 특성을 갖는 n-type 다공성 실리콘의 경우 이유는 아직도 분명하지 않지만 나노구조의 다공성 실리콘에 있는 실리콘 나노입자에 기인하여 발광현상이 일어난다고 보고되어 있다.^[16] 본 연구에서는 이러한 광 발광성의 특성을 이용하여 광원의 색상을 조절하여 서로 다른 발광 세기의 다공성 실리콘 이미지를 제작할 것이며, 이러한 색상에 대한 광학 압호가 저장된 다공성 실리콘의 제작에 대해 연구할 것이다.

한국과학기술연구원 유기규소화학 실험실 (Organosilicon Chemistry Laboratory, Korea Institute of Science and Technology, P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea.)

[†]Corresponding author: jungdaehyuk@yahoo.com
(Received : September 9, 2009, Accepted : September 21, 2009)

2. 실험방법

2.1. 다공성 실리콘의 제조

n-type의 실리콘 웨이퍼 (P doped, <100>, 1~10 mΩ-cm, Siltronix, Inc)에 source meter (Keithley 2420)를 이용하여 정 전류를 흘려주어 전기 화학적 식각을 통하여 다공성 실리콘을 합성할 수 있다. 식각에 사용한 용매는 HF 용액 (48% by weight: ACS reagent, Aldrich Chemicals)과 순수한 에탄올 (ACS reagent, Aldrich Chemicals)을 혼합한 용액으로써 HF : 에탄올을 1 : 1의 부피비로 준비하였다. 전기화학적 식각은 두개의 전극을 사용하여 Teflon cell 안에서 수행하였으며, 양극으로는 백금 (Pt) 선을 음극으로는 알루미늄 (Al) foil을 사용하였다. 식각에 사용될 실리콘 웨이퍼의 표면은 이 물질을 제거하기 위해 에탄올로 2~3회 세척 후, 질소 가스로 건조시켜 준비하였다. 준비된 실리콘 웨이퍼를 그림 1 처럼 Teflon cell에 고정시킨다.

Teflon cell에 고정시킨 웨이퍼에 식각 용매를 넣은 뒤 source meter를 이용하여 전류를 가해줌으로써 식각을 한다. 식각이 완료 된 후 식각용매를 제거하고 나서, 불순물을 제거하기 위해 다공성 실리콘의 표면을 에탄올로 2~3회 씻어준다. 다공성 실리콘 표면을 N₂ gas를 이용해 건조시킨 후 제작된 다공성 실리콘을 Teflon cell에서 분리한다.

2.2. 광학이미지를 갖는 을 이용한 다공성 실리콘의 제작

다공성 실리콘 웨이퍼를 만드는 과정중의 전기화학적 식각과정에서 광학이미지를 빔 프로젝트를 이용하여 실리콘 웨이퍼 표면에 쓰여주면 서로 다른 발광세기를 갖는 다공성 실리콘을 제작할 수 있다. 우리는 위

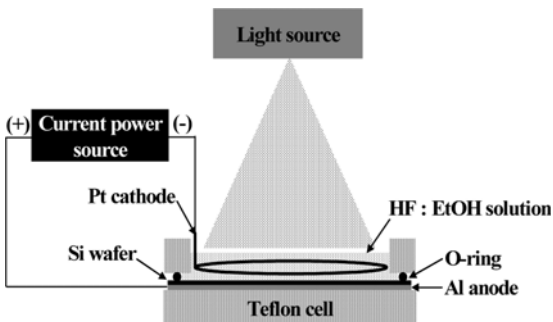


그림 1. 광학이미지 다공성 실리콘을 만들기 위한 장치.
Fig. 1. Experimental setup for preparing porous silicon showing photo image.



그림 2. 빛의 3원색을 쓰여주며 식각하는 과정.
Fig. 2. Photos showing the etching process by using RGB colors.



그림 3. 4인치 웨이퍼로 식각에 사용된 실제 이미지.
Fig. 3. Real image for etching 4 inch wafer.

의 특징을 이용하여 암호화된 광학이미지 다공성 실리콘 웨이퍼를 제작하기 위하여 먼저 광원과 발광 스펙트럼의 관계를 알아보기 위하여 전기화학적 식각과정에서 색의 3원색인 적색, 녹색, 청색을 빔 프로젝트를 통하여 실리콘 웨이퍼 표면에 쓰여주며 식각하였다.

암호화된 광학이미지 다공성 실리콘을 제작하기 위해 사용한 실리콘 웨이퍼는 1.2센티와 4인치 크기의 n-type (P doped, <100>, 1~10 Ω-cm)을 사용하였고, 식각에 사용한 용매는 HF : 에탄올을 1 : 1의 부피비로 혼합한 용액을 사용하였다.

식각 시에 사용한 전류는 15 mA/cm²를 사용하고 총 식각시간은 60분이였다.

2.3. 광학측정기계와 데이터 측정

제작된 광학이미지의 광발광성 측정은 LS-450 (380 nm LED)과 optical microscope가 장착된 CCD spectrometer (Ocean Optics, USB-2000)를 이용하여 측정할 수 있다.

3. 결과 및 고찰

n-type의 실리콘 웨이퍼에 빔 프로젝트를 이용하여 빛의 3원색인 적색, 녹색, 청색의 빛의 에너지를 통한 식각 결과, 그림 4에서 나타난 바와 같이 각각의 색상 별로 다른 발광세기를 보임을 확인 하였다. 3색 중 에너지가 가장 낮은 적색의 경우 발광의 세기가 가장 낮게 나타났으며, 에너지가 가장 높은 청색의 경우 발광의 세기가 가장 높게 나타났음을 확인 할 수 있다. 이는 실리콘 웨이퍼에 쏘여주는 빛의 에너지의 세기에 따라 그들의 발광의 세기를 조절할 수 있음을 보여주는 바탕 실험으로써 광학암호가 저장된 광학이미지의 다공성 실리콘을 제작할 수 있는 가능성을 보여주는 자료이다.

그림 5에서는 앞에서 실험한 3색을 이용한 바탕실험의 자료를 바탕으로 빔 프로젝트에 투명 필름에 칼라사진을 복사하고 식각 동안에 광원이 컬러사진을 통과하도록 하여 제작된 실리콘 웨이퍼의 이미지를 보여주는 것이다. 광원의 이미지에 따라 서로 다른 형태의 발광 세기를 갖는 광학이미지가 제작되었음을 확인 할 수 있다. 그림 5의 좌측 사진은 백색광 상태에서의 광학 이미지 다공성 실리콘의 사진이고, 우측 사진은 자외선에서의 광학이미지 다공성 실리콘의 사진을 보여주는 것이다. 사진에서 본 바와 같이 식각 과정 동안 빛의 투과 세기에 따라 식각의 정도가 차이 나서 투영했던 이미지가 실리콘 웨이퍼 표면에 각인되는 결과를 얻었다.

이 실리콘 웨이퍼를 자외선 하에 노출 시키면 광양

에 붉은색의 발광현상을 볼 수 있으며 이는 식각으로 인해 실리콘 웨이퍼 표면에 실리콘 나노입자가 형성되어 실리콘 나노입자의 양자효과에 기인한다. 발광 사진을 보면 또한 투영한 이미지에 따라 투과된 광의 세기에 따라 발광의 세기가 변하며 이는 실리콘 나노입자의 형성속도에 따라 밝은 부분은 실리콘 나노입자가 많이 형성되는 결과를 얻었다.

빔 프로젝트를 이용하여 이미지 형상을 쏘여준 후, 전기화학적 식각을 시킬 경우 광학이미지 다공성 실리콘의 발광성은 에너지가 큰 색상은 광 발광성이 더 크게 나오고 에너지가 작은 색상은 광 발광성이 더 작게 나오는 것을 확인하였다. 그림 6은 CCD spectrometer에 의해서 제작된 광학 이미지 다공성 실리콘의 각 부분별 광 발광성의 발광 세기를 측정한 것이다. 각 부분별로 서로 다른 발광세기가 나타남을 CCD spectrometer를 통하여 확인할 수 있었다.

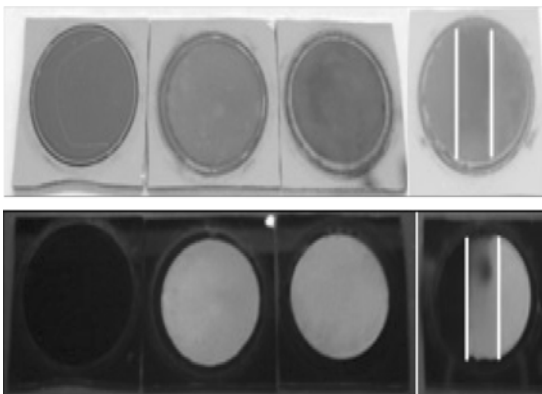


그림 4. 적색, 녹색, 청색의 순으로 식각된 다공성 실리콘과 각각의 발광성.
Fig. 4. Porous silicon etched under red, green, blue light and their photoluminescence.



그림 5. 백색광과 자외선에서의 광학이미지 다공성 실리콘의 실제 사진.
Fig. 5. Real photographs of porous silicon under white and black light.

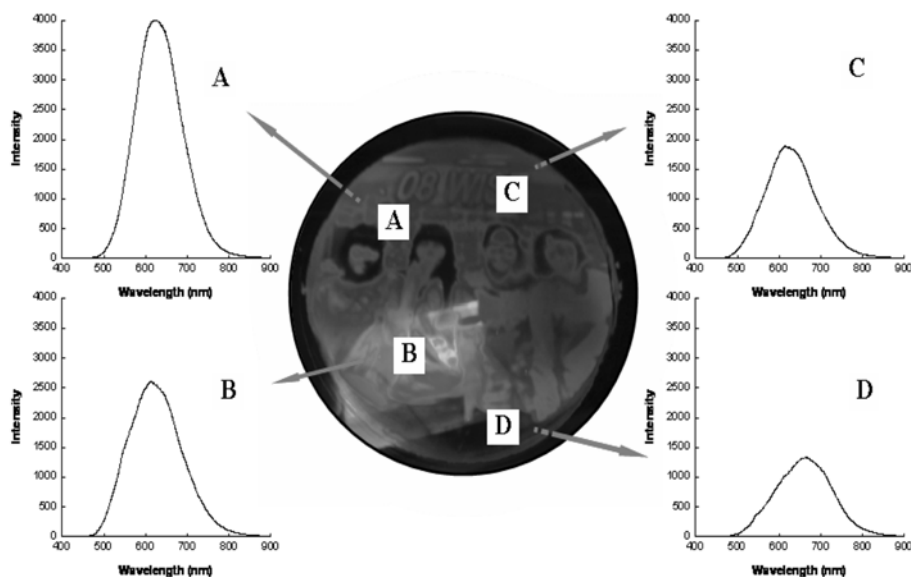


그림 6. 광학이미지 다공성 실리콘의 각 부분별 발광 스펙트럼.

Fig. 6. Photoluminescent spectra of individually encoded area of porous silicon.

4. 결 론

n-type 반도체 실리콘 웨이퍼에 HF를 이용하여 전기화학적 식각을 하면 광 발광성의 광 결정을 갖는 다공성 실리콘을 제작할 수 있다. 또한 식각하는 과정에 빔 프로젝트를 이용하여 이미지 형상을 쏘여 줄 경우, 이미지 형상에 따라 광 발광세기가 각각 다르게 나오는 광학 이미지의 다공성 실리콘을 제작할 수 있다. 에너지가 큰 색상의 빛의 경우 발광의 세기가 크게 나타났으며, 에너지가 낮은 색상의 빛의 경우 발광의 세기가 낮게 나타남을 확인하였다. 이렇게 제작된 광학이미지 다공성 실리콘의 경우 서로 다른 광학 세기를 통한 광학 센서나 디스플레이 산업에 응용이 가능할 것이다.

참고문헌

- [1] A. Uhlir, Electronics shaping of germanium and silicon (Bell system Tech, 1956), pp. 333
- [2] M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, and A. P. Alivisatos, "Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels" Science. Vol. 281, p. 2013 (1998).
- [3] M. P. Stewart and J. M. Buriak, "Exciton-Mediated Hydrosilylation on Photoluminescent Nanocrystalline Silicon" J. Am. Chem. Soc. Vol. 123, p. 7821, 2001.
- [4] W. C. Still, "Discovery of Sequence-Selective Peptide Binding by Synthetic Receptors Using Encoded Combinatorial Libraries" Acc. Chem. Res. Vol. 29, p. 155, 1996.
- [5] J. R. Link and M. J. Sailor, "Smart dust: Self-assembling, self-orienting photonic crystals of porous Si" Proc. Natl. Acad. Sci. p. 10607, 2003.
- [6] T. Hadjersi, N. Gabouze, N. Yamamoto, K. Sakamaki, H. Takai, "Photoluminescence from photochemically etched highly resistive silicon" Thin Solid Films Vol. 459, p. 249, 2004.
- [7] C. Gurtner, A. W. Wun, and M. J. Sailor, "Surface modification of porous silicon by electrochemical reduction of organo halides" Angew. Chem. Int. Ed. Vol. 38, p. 265, 1999.
- [8] Michael P. Stewart and J. M. Buriak, "Photopatterned Hydrosilylation on Porous Silicon" Angew. Chem. Int. Ed. Vol. 37, p. 3257 1998.
- [9] J. H. Song and M. J. Sailor, "Dimethyl Sulfoxide as a Mild Oxidizing Agent for Porous Silicon and Its Effect on Photoluminescence" Inorg. Chem. Soc. Vol. 120, p. 2367, 1998.
- [10] P. D. J. Calcott, K. J. Nash, L. T. canham, M. J. Kane, and D. Brumhead, "Light emission from porous silicon single and multiple cavities" J. Lumin. Vol. 120, p. 2367, 1998.
- [11] J. Harper and M. J. Sailor, "Photoluminescence Quenching and the Photochemical Oxidation of

- Porous Silicon by Molecular Oxygen” *Langmuir*, Vol. 13, p. 4652, 1997.
- [12] E. J. Lee, T. W. Bitner, J. S. Ha, M. J. Shane, and M. J. Sailor, “Light-Induced Reactions of Porous and Single-Crystal Si Surfaces with Carboxylic Acids” *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 118, p. 5375, 1996.
- [13] J. M. Laucerhaas and M. J. Sailor, “Fabrication of conducting polymer interconnects” *Science* Vol. 261, p. 1567, 1993.
- [14] D.-A. Kim, S.-I. Im, C. M. Whang, W.-S. Cho, Y.-C. Yoo, N.-H. Cho, J.-G. Kim, and Y.-J. Kwon, “Structural and optical features of nanoporous silicon prepared by electrochemical anodic etching” *Appl. Surf. Sci.* Vol. 230, p. 125, 2004.
- [15] C. L. Curtis, V. V. Doan, G. M. Credo, and M. J. Sailor, “Observation of optical cavity modes in photoluminescent porous silicon films” *J. Electrochem. Soc.* Vol. 140, p. 3492, 1993.